

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DE/EP 95 / 02722

08/993, 966



PRIORITY DOCUMENT

**Bescheinigung**

REC'D 22 NOV 1995

WIPO PCT

Die Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH  
(GBF) in 38124 Braunschweig hat eine Patentanmeldung  
unter der Bezeichnung

"Biologisch abbaubare Polyester-Copolymere mit  
aromatischen Anteilen"

am 9. September 1994 beim Deutschen Patentamt einge-  
reicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue  
Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patent-  
anmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die  
Symbole C 08 G 63/02, C 08 G 63/12, C 08 G 63/06,  
C 08 G 63/16, C 08 L 67/00, C 12 P 1/00 und B 09 C 1/10  
der Internationalen Patentklassifikation erhalten.



München, den 27. Juli 1995

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Agurko

Aktenzeichen: P 44 32 161.9

Unser Zeichen: 7261

Neue deutsche Patentanmeldung

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH (GBF)

Die Erfindung betrifft biologisch abbaubare Polyester. Dabei handelt es sich um statistische Copolymeren mit aromatischen Anteilen.

Es ist bekannt, daß bestimmte polymere Werkmaterialien einem biologischen Abbau unterliegen können. Hauptsächlich sind hier Materialien zu nennen, die aus natürlich vorkommenden Polymeren direkt oder nach Modifizierung erhalten werden, beispielsweise Polyhydroxyalkanoate, wie Polyhydroxybutyrat, plastische Cellulosen, Celluloseester, plastische Stärken, Chitosan und Pullulan. Eine gezielte Variation der Polymerzusammensetzung oder der Struktur, wie sie von Seiten der Polymeranwendung wünschenswert ist, ist aufgrund des natürlichen Synthesevorgangs nur schwer und oftmals nur sehr eingeschränkt möglich.

Viele synthetische Polymere hingegen werden durch Mikroorganismen nicht oder nur äußerst langsam angegriffen. Hauptsächlich synthetische Polymere, die Heteroatome in der Hauptkette enthalten, werden als potentiell biologisch abbaubar angesehen. Eine wichtige Klasse innerhalb dieser Materialien stellen die Polyester dar. Synthetische Polyester, die nur aliphatische Monomere enthalten, weisen zwar eine relativ gute biologische Abbaubarkeit auf, sind aufgrund ihrer Materialeigenschaften nur äußerst eingeschränkt anwendbar; vergl. Witt et al. in Macrom. Chem. Phys., 195 (1994) 793-802. Aromatische Polyester zeigen dagegen bei guten Materialeigenschaften keinen biologischen Abbau.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Copolymeren zu synthetisieren, die gleichzeitig biologische Abbaubarkeit und gute thermische- und mechanische Eigenschaften aufweisen. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß synthetische Copolymeren mit definierter Zusammensetzung hergestellt werden. So wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch einen biologisch abbaubaren Polyester gelöst, der in natürlicher Umgebung unter Einwirkung von Mikroorganismen abgebaut wird, beispielsweise gemäß DIN 53739D, wobei der Polyester dadurch gekennzeichnet ist, daß der Polyester

- (a) aus einem aliphatischen Polyol als auch gleichzeitig einem aromatischen Polyol und einer aliphatischen Polycarbonsäure oder
  - (b) aus einem aliphatischen Polyol, gegebenenfalls neben einem aromatischen Polyol, und einer aromatischen Polycarbonsäure als auch gleichzeitig einer aliphatischen Polycarbonsäure oder
  - (c) aus einer aromatischen Hydroxymonocarbonsäure und einer aliphatischen Hydroxymonocarbonsäure
- als Monomerkomponenten kondensiert worden ist, wobei die auf die Monomerkomponenten zurückgehenden Einheiten statistisch oder alternierend angeordnet sind.

Erfindungsgemäß hat sich in überraschender Weise gezeigt, daß es möglich ist, Copolyester aus Diolen und aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren zu synthetisieren, die bei anwendungstechnisch relevanten Materialeigenschaften einem biologischen Abbau unterliegen.

Der erfindungsgemäße Polyester kann ein Molekulargewicht von 1.000 bis 70.000 g/mol aufweisen.

Ferner kann der erfindungsgemäße Polyester einen Schmelzpunkt von 40 bis 150 °C und insbesondere 90 bis 150 °C aufweisen.

Ferner kann der erfundungsgemäße Polyester gemäß (b) aus

- einem aliphatischen C<sub>2-6</sub>-Diol, vorzugsweise 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol oder 1,6-Hexandiol,
- einer aromatischen Dicarbonsäure, vorzugsweise Terephthalsäure, und
- einer aliphatischen C<sub>2-10</sub>-Dicarbonsäure, vorzugsweise Adipinsäure oder Sebacinsäure,

kondensiert worden sein.

Während bei kleinen Anteilen von aromatischen Bestandteilen keine oder nur geringe Verbesserung der Materialeigenschaften des Polymers zu beobachten ist, kann bei mittleren Anteilen von 3 bis 65 und insbesondere 35 bis 50 mol-% aromatischer Komponente der Dicarbonsäure ein drastischer Anstieg beispielsweise des Schmelzpunktes beobachtet werden. Derartige Copolyester können in Umgebungen wie Kompost oder Erde innerhalb von zwei bis drei Monaten deutliche Gewichtsverluste zeigen.

Demgemäß betrifft die Erfindung ferner einen Polyester gemäß der vorstehenden Ausführungsform (b) mit einem Anteil, der auf eine aromatische Dicarbonsäure als Monomerkomponente zurückgeht, von 3 bis 65 und insbesondere 35 bis 50 mol-% (bezogen auf Gesamt-säuregehalt).

Ferner betrifft die Erfindung einen Polyester, der durch konstitutionelle Repetiereinheiten beziehungsweise wiederkehrende Einheiten gekennzeichnet ist, die

- (i) einerseits aus Polyol und aromatischer Polycarbonsäure und
- (ii) andererseits aus Polyol und aliphatischer Polycarbonsäure kondensiert worden sind, wobei mehr als 90 % der Einheiten gemäß
- (i) mit keiner oder mit höchstens einer weiteren Einheit gemäß
- (ii) unmittelbar verknüpft sind.

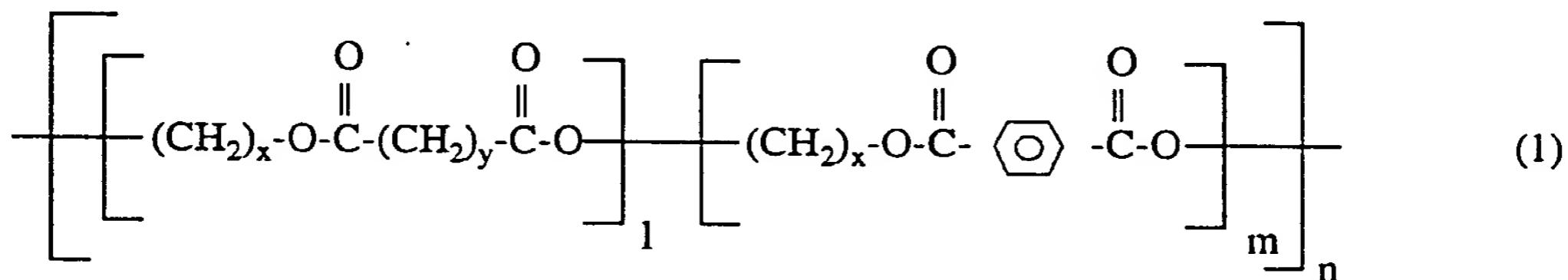
Nachstehend wird die Erfindung insbesondere durch Beispiele näher erläutert, wobei auch die Abbaubarkeit der erfindungsgemäßen Polyester behandelt wird.

Die Frage nach der Ursache für den biologischen Abbau der speziell zusammengesetzten, aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren synthetisierten Copolyester konnte durch Untersuchungen der biologischen Metabolisierbarkeit von Modelloligomeren eine Antwort finden. Oligomere aus beispielsweise Terephthalsäure und 1,3-Propandiol werden nur partiell biologisch abgebaut, wobei ein scharfer Schnitt hinsichtlich der Länge der Oligomere aufgezeigt werden konnte. Aus dem Abbauverhalten der Modelloligomere und der berechneten oder gemessenen Monomerverteilung im Copolymer kann auf den Grad der Metabolisierung derartiger Copolymere in natürlichen Umgebungen, wie Kompost oder Erde, geschlossen werden.

## 1. Synthese der Polykondensate

Für die Herstellung von statistischen Polyester-Copolymeren durch Kondensation von aliphatischen Diolen mit aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren sind die in Tabelle 1 angegebenen Monomerkomponenten geeignet, die entweder durch bekannte petrochemische Verfahren großvolumig und preiswert zur Verfügung stehen oder zumindest teilweise durch biotechnologische Verfahren aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich sind (1,3-Propandiol, 2,3-Butandiol, Adipin- und Sebacinsäure).

Die Synthese der Polyester-Copolymere erfolgte, wie in den Beispielen 1 - 9 ausgeführt, und führt zu Polykondensaten der Strukturformel 1.



Polyester-Copolymere

Tabelle 1: Komponenten für Polyester-Copolymere

Diole	Dicarbonsäure
1,2-Ethandiol	Adipinsäure
1,3-Propandiol	Sebacinsäure
1,4-Butandiol	Terephthalsäure
2,3-Butandiol	
1,6-Hexandiol	

Beispiele der für die Erfindung relevanten Polykondensate, deren mittlere Molekulargewichte, deren Schmelzpunkte und ihre Filmeigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Eigenschaften typischer synthetisierter Polyester-Copolymere der allgemeinen Zusammensetzung nach Beziehung (1)

ETA ( $x = 2, y = 4$ ): Poly(dimethylen-hexandioat-co-dimethylen-terephthalat)  
 PTA ( $x = 3, y = 4$ ): Poly[(trimethylen-hexandioat-co-trimethylen-terephthalat)]  
 PTS ( $x = 3, y = 8$ ): Poly[(trimethylen-decadioat-co-trimethylen-terephthalat)]  
 BTA ( $x = 4, y = 4$ ): Poly[(tetramethylen-hexandioat-co-tetramethylen-terephthalat)]

Polymer*	Konsistenz	$M_w^{**}$ g/mol	$T_m$ °C	Filmeigenschaften
ETA (38/62)	Faser	30.000	87	flexibel, opaque
ETA (44/56)	Faser	39.000	135	flexibel, opaque
PTA (5/95)	Pulver	47.000	50	brüchig, opaque
PTA (17/83)	Pulver	24.000	44	brüchig, opaque
PTA (23/77)	Pulver	40.000	40	brüchig, opaque
PTA (39/61)	Faser	51.000	96	flexibel, opaque
PTA (43/57)	Faser	40.000	119	flexibel, opaque
PTS (3/97)	Pulver	17.500	56	brüchig, opaque
PTS (7/93)	Pulver	22.000	55	brüchig, opaque
PTS (9/91)	Pulver	23.000	48	brüchig, opaque
PTS (29/71)	Pulver	25.000	40	brüchig, opaque
PTS (41/59)	Faser	53.500	95	flexibel, opaque
PTS (56/44)	Faser	49.000	139	flexibel, trans-parent
BTA (34/66)	Faser	47.000	88	flexibel, opaque
BTA (42/53)	Faser	46.000	117	flexibel, opaque
BTA (51/49)	Faser	50.000	142	flexibel, opaque

\* in Klammern: molares Verhältnis von aromatischer zu aliphatischer Dicarbonsäure

\*\* bestimmt über GPC-Messung bezogen auf Polystyrol Standard

E: Dimethylen

T: Terephthalsäure

A: Adipinsäure

P: Trimethylen

S: Sebacinsäure

B: Tetramethylen

## 2. Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften sind durch die Schmelzpunkte (s. Tabelle 2) charakterisiert. Für den Fall der Copolyester mit 1,3-Propandiol als Diolkomponenten wie PTA und PTS, die auf Grund ihrer C-Zahl eine Mittelstellung einnehmen, wurde das Schmelzverhalten in Abhängigkeit

vom Anteil an Terephthalsäure genauer untersucht. Bis zu einem Terephthalsäureanteil von ca. 30 mol % (bezogen auf den Säureanteil im Copolyester) liegen Schmelzpunkte und Materialeigenschaften vor, die denen der reinen aliphatischen Polyester entsprechen (z.B. SP36: Saturated Polyester aus 1,3-Propandiol und Adipinsäure, SP310: Saturated Polyester aus 1,3-Propandiol und Sebacinsäure). Die rein aliphatischen Polyester erwiesen sich als biologisch abbaubar, haben aber ein starkes Defizit an Materialeigenschaften (Witt, Müller, Augusta, Widdecke und Deckwer, Macrom. Chem. Phys. 195 (1994), 793-802). Wie Abb. 1 zeigt, steigen Schmelzpunkte und Materialeigenschaften für die untersuchten PTA- und PTS-Copolyester jedoch sprunghaft an bei einem Terephthalsäureanteil (T-Anteil) von ca. 35 mol %. Wie im weiteren gezeigt wird, ergibt sich für derartige Copolyestersysteme ein enger optimaler Bereich zwischen Abbaubarkeit einerseits und Materialeigenschaften andererseits, der bei T-Anteilen von ca. 35 - 50 mol % liegt. Hierbei ergibt sich der untere Anteil aus den Mindestanforderungen an die Gebrauchseigenschaften (wie z. B. Schmelzpunkte von mindestens 90 °C, ausreichende Film- und Fasereigenschaften), der obere Anteil aus der Forderung nach biologischer Abbaubarkeit (s. Abschnitte 4 und 5).

### 3. Stabilität gegen Hydrolyse

Um die biologischen Abbauuntersuchungen eindeutig bewerten zu können, wurde geprüft, inwieweit die synthetisierten Polyester-Copolymere einem hydrolytischen Abbau unterliegen. Diese Untersuchungen wurden, wie im Beispiel 10 ausgeführt, unter Ausschluß von Mikroorganismen bei Raumtemperatur und 60 °C durchgeführt.

Nach drei Monaten Einwirkung bei Raumtemperatur ergaben sich keine Gewichtsverluste oder sonstige meßbare Abbauerscheinungen bei Filmen aus PTA- und PTS-Copolyestern.

Bei den Untersuchungen bei 60 °C ergaben sich nach 10 Wochen Einwirkungszeit leichte bzw. geringe Gewichtsverluste. Diese betrugen für Copolyester PTS (41/59) und PTS (56/44) ca. 0,0 % und für die Copolyester PTA (39/61) und PTA (43/57) ca. 3,5 bzw. 6 %. Somit war bei den PTA-Estern mit Adipinsäure als aliphatische Dicarbonsäurekomponente im untersuchten Zeitraum eine stärkere chemische Hydrolyse zu beobachten als bei den PTS-Copolyestern mit Sebacinsäure als Dicarbonsäurekomponente. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, beträgt der Gewichtsver-

lust durch Hydrolyse allerdings nur einen Bruchteil dessen, der beim biologischen Abbau bei 60 °C (Kompostierung) erreicht wird.

#### 4. Biologischer Abbau

##### Untersuchungen im aquatischen System

Polyesterfilme (25 mm Ø, 100 µm Stärke) wurden in 100 ml Flüssigvolumen bei 25 °C unter Röhren und Luftzufuhr behandelt. Ein entsprechendes Mineralsalzmedium und ein Erd- bzw. Komposteluat wurden zugesetzt. Wie Abb. 2 zeigt, werden PTA- und PTS-Copolyester bis zu einem Anteil an Terephthalsäure von 30 % in dem angegebenen aquatischen System gut abgebaut. Ein Abbau der statistischen Copolyester mit Terephthalsäureanteilen > 30 mol % (bezogen auf den Säureanteil) konnte im aquatischen System allerdings nicht beobachtet werden. Offensichtlich reicht hier die Anwesenheit der mikrobiellen Mischkultur und der Mineralsalze für einen mikrobiellen Abbau im beobachteten Zeitraum nicht aus.

##### Abbauuntersuchungen bei Erdeingrabung

Wie im Beispiel 11 beschrieben, wurden Abbauuntersuchungen durch Eingrabung in Erde nach DIN 53739D bei einer relativen Feuchtigkeit von 60 % und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 3 wiedergegeben. Daraus ist zu ersehen, daß die Polyester-Copolymere mit niedrigen Anteilen an Terephthalsäure (PTS (41/59) und PTA (39/61)) bereits nach 7 bzw. 8 Wochen nicht mehr zu isolieren.

Für PTA (43/57) zeigte sich nach einer Zeit von 8 Wochen ein Gewichtsverlust von 14 %. Dagegen konnten für PTS (56/44) kein Gewichtsverlust und auch keine optischen Hinweise auf einen mikrobiellen Angriff festgestellt werden.

##### Kompostierung bei 60 °C

Zusätzlich zu den Erdeingrabungstests wurde die Abbaubarkeit in Kompost bei 60 °C bei 60 % relativer Feuchtigkeit überprüft. Dabei kam ein Kompost aus Grünabfällen aus der Nachrottephase der Kompostierungsanlage Watenbüttel (Braunschweig) zum Einsatz. Die Ergebnisse in

Abhängigkeit von der Behandlungszeit sind in Abb. 4 dargestellt. Die statistischen Copolyester mit Adipinsäure (PTA) sind nach 6 - 7 Wochen aus dem Kompost nicht mehr zu isolieren. Auch die PTS-Copolyester werden biologisch angegriffen und weisen signifikante Gewichtsverluste auf, die deutlich größer sind als man nach rein chemischer Hydrolyse erwarten kann. Für PTS (41/59) liegt der Gewichtsverlust bei ca. 40 % und für PTS (56/44) bei ca. 20 % nach insgesamt 10 Wochen Behandlungszeit.

## 5. Einsatz von Modelloligomeren mit Terephthalsäure als Säurekomponente

Die meisten bekannten Polyester mit rein aliphatischen Säuren lassen sich biologisch vollständig abbauen. Die unter 4. dargestellten Abbauergebnisse zeigen, daß dies auch möglich ist, wenn der Anteil aromatischer Dicarbonsäure einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Um Aufschluß darüber zu erhalten, welche strukturellen Einheiten mit aromatischen Dicarbonsäuren sich noch abbauen lassen, wurden Untersuchungen mit Modelloligomeren durchgeführt, wobei als Diol wiederum 1,3-Propandiol wegen seiner Mittelstellung und Terephthalsäure eingesetzt wurden. Die Synthese dieser Oligo-Trimethylenterephthalate bzw. Poly-Trimethylenterephthalate (PTMT) ist in Beispiel 12 beschrieben. In Tabelle 3 sind die mittleren Molekulargewichte (durch GPC ermittelt mit Polystyrol als Standard) sowie deren Schmelzpunkte angegeben.

Tab. 3: Aromatische PTMT-Oligomere durch 1,3-Propandiol-Überschuß

Oligomer	$M_w$ [g/mol]	$T_m$ [°C]	1,3-Propandiol-Überschuß [mol %]
PTMT 1	2630	194	20
PTMT 2	2010	184	50
PTMT 3	1680	176	100

Diese Modelloligomere wurden im modifizierten Sturmtest mit 1 % Komposteluat als Inoculum untersucht, wobei zum Vergleich das Biopolymer Polyhydroxybutyrat/-valeriat (PHB/V) verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Form der CO<sub>2</sub>-Entwicklung in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit in Abb. 5 wiedergegeben. Man erkennt daraus, daß mit abnehmendem durchschnittlichem Molekulargewicht der aromatischen Oligomere der abbaubare Anteil deutlich ansteigt.

Der partielle Abbau wurde bereits nach weniger als 20 Tagen erreicht. Nach dieser Zeit nimmt die CO<sub>2</sub>-Entwicklung nur noch leicht zu. Bemerkenswert ist, daß die Adaptationzeit in allen Fällen sogar kürzer als beim Abbau von PHB/V war. Tabelle 4 gibt die C-Bilanzen wieder, die prinzipiell gut erfüllt sind. Zur Aufstellung der C-Bilanzen wurde auch Protein in der Biomasse nach Lowry ermittelt und Restpolymer nach Zerstörung der Biomasse durch Hypochlorit bestimmt. Die gelösten Komponenten wurden durch Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs erfaßt.

Tab. 4: C-Bilanz der aromatischen PTMT-Oligomere nach dem mikrobiellen Abbau im Sturmtest (4 Wochen, 25 °C, 1 Vol-% Komposteluat, \* PHB/V diente als "Abbaustandard")

Oligomer	Kohlenstoff [% der Theorie] ermittelt über				
	a) CO <sub>2</sub> -Entwicklung	b) Biomasse	c) Lösliche Komponenten (CSB)	Rest-polymer	Σ a,b,c + Restpolymer
PTMT 1	10,2	< 0,1	0,0	87,1	97,3
PTMT 2	16,3	< 0,1	2,5	78,8	97,4
PTMT 3	23,2	< 0,1	4,0	74,9	102,2
PHB/V *	54,5	46,6	3,8	0,0	104,9

Die Verteilung der Oligomere im PTMT 1 - 3 wurde durch Gelpermeationschromatographie vor und nach dem Abbau untersucht. Die aus der GPC erhaltenen Molekulargewichte  $M_{PS}$  beziehen sich auf Polystyrol als Eichstandard. Die durchschnittliche Differenz dieser Werte (= 377, ausgenommen der Peak "CD") bezogen auf die Masse der konstitutionellen Repetiereinheit der PTMT-Oligomere (= 206) ergibt einen Faktor von 0,55. Durch Multiplikation von  $M_{PS}$ <sup>1</sup> mit diesem Faktor erhält man  $M_{GPC}$ . Mit Hilfe der Massenspektroskopie, nach GPC-Fraktionierung, erhielt man eine vollständige Zuordnung aller Polymerisationsprodukte ( $MH^+_{MS}$ ). Die so erhaltene Peakzuordnung ist in Tab. 5 angegeben und Abb. 6 zeigt das Chromatogramm für das synthetisierte Oligomergemisch PTMT3 vor seinem Einsatz in Abbauuntersuchungen. Bei dem bei einer Elutionszeit von 8,84 min auftretenden Peak CD handelt es sich um das cyclische

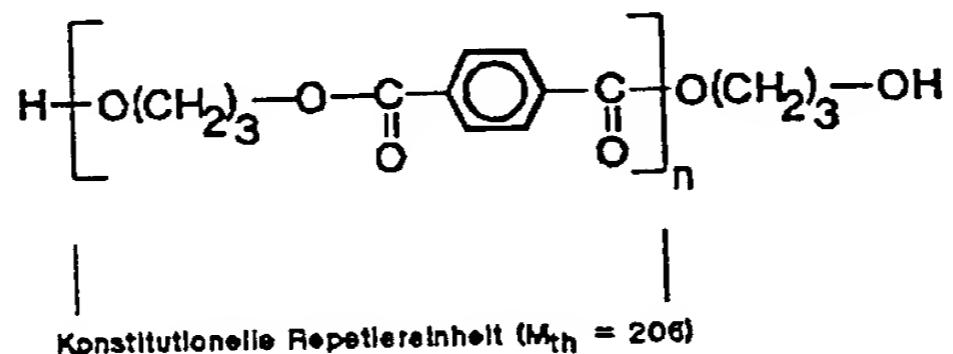
<sup>1</sup>PS = Polystyrol-Standard

Dimer, das als Nebenprodukt der PTMT-Synthese auftritt.

Tab. 5: Zuordnung der Massenpeaks im GP-Chromatogramm

Peak	$M_{PS}$ nach GPC bezogen auf PS-Standard [g/mol]	$M_{GPC}$ [g/mol] (= $M_{PS}/0,55$ )	$M_{th}$ [g/mol]	$MH^{+MS}$ aus Massenspektrometrie [g/mol]
1	420	231	282	283
CD	(540)	(297)	412	413
2	780	429	488	489
3	1160	638	694	695
4	1550	853	900	901

Abb. 7 zeigt nun die GP-Chromatogramme von PTMT 1 - 3 vor und nach dem Abbau im Sturmtest. Daraus ist ersichtlich, daß es sich bei den partiell abgebauten Bestandteilen stets um die gleichen Peaks handelt ( $n = 1$  und 2). Die abbaubare konstitutionelle Repetiereinheit ist somit



mit  $n \leq 2$ . Da der Anteil dieser abbaubaren Repetiereinheiten ( $n \leq 2$ ) im Oligomer mit abnehmendem Molekulargewicht steigt, nimmt auch der Anteil der abgebauten Oligomermasse zu (s. Abb. 5 und  $\text{CO}_2$ -Entwicklung in Tab. 4). Eine Wiederholung der Abbauversuche mit 1 und 10 Vol% Inoculum über einen Zeitraum von 8 Wochen bei  $30^\circ\text{C}$  ergab bei den GPC-Untersuchungen vor und nach dem Abbau völlig übereinstimmende Chromatogramme. Auch bei einer Kompostierung bei  $60^\circ\text{C}$  konnte kein Abbau aromatischer Sequenzen mit  $n \geq 3$  der PTMT-Oligomere beobachtet werden. Somit kann ihm untersuchten Zeitraum (8 Wochen) und den angegebenen Bedingungen eine Abbaubarkeit aromatischer Sequenzen mit  $n \geq 3$  ausgeschlossen werden. Der angegebene optimale Bereich von 35 - 50 mol% T-Anteil im Säureanteil kann somit nicht zu größeren T-Anteilen verschoben werden, ohne gleichzeitig den Anteil an nicht abbaubaren aromatischen Sequenzen im Copolyester zu erhöhen.

Da es sich bei PTA- und PTS-Copolykondensaten nicht um streng alternierend aufgebaute, sondern statistische Polyester handelt, wurde zur Abschätzung des Grades der biologischen Abbaubarkeit die statistische Verteilung in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung berechnet. Die theoretische Abhängigkeit der Sequenzlängenverteilung  $n > 2$  von der Monomerkonzentration (T-Anteil) zeigt Abb. 8. Für die in den Abbauuntersuchungen eingesetzten statistischen Copolyester ergeben sich bei Umrechnung in Gewichtsprozente die in Tab. 6 angegebenen Anteile an aromatischen Blocklängen. Daraus ist zu erkennen, daß der Anteil der abbaubaren aromatischen konstitutionellen Repetiereinheiten im Copolymer bei über 90 % liegt, wenn der Anteil an Terephthalsäure im Säureanteil nicht über 50 % steigt.

Tab. 6: Anteil aromatischer Sequenzen mit  $n \geq 3$  in Polyester-Copolymeren

Polyester	Gew.% an aromatischen 1er- und 2er-Sequenzen im Polymer	Gew.% an aromatischen Sequenzen $\geq 3$ im Polymer
PTA (39/61)	94,3	5,7
PTA (43/57)	92,3	7,7
PTS (41/59)	94,1	5,9
PTS (56/44)	84,7	15,3

### Beispiele

#### **Beispiel 1**

Synthese von Poly[(trimethylen hexandioat)-*co*-trimethylen terephthalat] PTA(39/61)

0,207 mol 1,3 Propandiol, 0,074 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,112 mol Adipinsäure und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat als Katalysator werden durch Kondensation in der Schmelze polykondensiert. Als Polymerisationsreaktor dient ein 100 ml Dreihalskolben mit Vakuum-Rührsystem, Stickstoff-Zuleitung und Kondensator. Der Reaktionskolben wird mit Stickstoff gespült und unter Röhren (50 U/min) innerhalb von 10 h graduell auf 170 °C erwärmt. Hierbei kondensiert der größte Teil des sich bildenden Kondensates ab. Anschließend wird der Druck auf 0,01 mbar graduell erniedrigt und unter GPC-Kontrolle bis zum gewünschten Molekulargewicht von  $M_w = 30.000 - 70.000 \text{ g/mol}$  kondensiert. Hierbei kondensiert auch im Überschuß eingesetztes Diol ab. Der Copolyester wird unter Vakuum abgekühlt, wiederholt in Chloroform gelöst und in eiskaltem Methanol (technische Reinheit) ausgefällt, und anschließend 24 h im Vakuum getrocknet.

#### **Beispiel 2**

Synthese von Poly[(trimethylen hexandioat)-*co*-trimethylen terephthalat] PTA(43/57)

0,207 mol 1,3 Propandiol, 0,093 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,093 mol Adipinsäure und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

#### **Beispiel 3**

Synthese von Poly[(trimethylen decandioat)-*co*-trimethylen terephthalat] PTS(41/59)

0,207 mol 1,3 Propandiol, 0,074 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,112 mol Sebacinsäure und 0,05 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

**Beispiel 4**

Synthese von Poly[(trimethylen decandioat)-co-trimethylen terephthalat] PTS(56/44)

0,207 mol 1,3 Propandiol, 0,093 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,093 mol Sebacinsäure und  
0,05 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

**Beispiel 5**

Synthese von Poly[(ethylen hexandioat)-co-ethylen terephthalat] ETA(38/62)

0,20 mol 1,2-Ethandiol, 0,080 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,112 mol Adipinsäure und  
0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

**Beispiel 6**

Synthese von Poly[(ethylen hexandioat)-co-ethylen terephthalat] ETA(44/56)

0,22 mol 1,2-Ethandiol, 0,100 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,100 mol Adipinsäure und  
0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

**Beispiel 7**

Synthese von Poly[(tetramethylen hexandioat)-co-tetramethylen terephthalat] BTA(34/66)

0,165 mol 1,4 Butandiol, 0,045 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,105 mol Adipinsäure und  
0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

### Beispiel 8

Synthese von Poly[(tetramethylen hexandioat)-co-tetramethylen terephthalat] BTA(42/58)

0,165 mol 1,4 Butandiol, 0,060 mol Dimethylterephthalat (DMT) 0,090 mol Adipinsäure und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

---

### Beispiel 9

Synthese von Poly[(tetramethylen hexandioat)-co-tetramethylen terephthalat] BTA(51/49)

0,165 mol 1,4 Butandiol, 0,075 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,075 mol Adipinsäure und 0,04g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

### Beispiel 10

An den in den Beispielen 1 - 4 hergestellten statistischen Copolyestern wird die Hydrolysebeständigkeit bei Raumtemperatur bestimmt. Es werden Polyester-Filme mit Ethanol sterilisiert und in steriles Wasser bei Raumtemperatur geschüttelt (150 U/min). Es können in dem untersuchten Zeitraum von 3 Monaten keine Veränderungen bezüglich Gewichtsverlust und Kettenspaltungen (ermittelt durch GPC-Messungen) beobachtet werden. Zusätzlich wird an den in den Beispielen 1 - 4 hergestellten statistischen Copolyestern die Hydrolysebeständigkeit bei 60 °C bestimmt. Es werden Polyester-Filme mit Ethanol sterilisiert und in steriles Wasser bei 60 °C geschüttelt (150 U/min). Die statistischen Copolyester PTS(41/59) und PTS (56/44) weisen nach 10 Wochen keine Gewichtsverluste auf, der PTA(39/61) und PTA(43/57) 3,5 % bzw. 6 % Gewichtsverlust.

### Beispiel 11

Die Abbaubarkeit der statistischen Copolyester wird in einem Erdeingrabeversuch überprüft (DIN 53739D). Dazu werden Probekörper mit 100 mm Wandstärke und 25 mm im Durchmesser in Polyethylen-Netze eingeschweißt und in Erde mit 60 % relativer Feuchtigkeit eingegraben. Der

Versuch wird bei ca. 20 °C durchgeführt. In Zeitintervallen wird der Masseverlust der Proben bestimmt, d. h. der prozentuale Verlust an Gewicht des Polyesterfilmes. Hierfür wird bei jedem Zeitintervall ein Probekörper entnommen, mit dest. Wasser gewaschen und 24 h im Vakuum getrocknet. Dieser entnommene Probekörper wird anschließend nicht wieder im Eingrabeversuch eingesetzt, sondern steht für analytische Untersuchungen zur Verfügung. Der Versuch wurde mit folgenden polymeren Werkstoffen durchgeführt: PTA(39/61), PTA(43/57), PTS(41/57) und PTS(56/44). Die Ergebnisse sind Abb. 3 zu entnehmen.

Zusätzlich wird die Abbaubarkeit der statistischen Copolyester in einer Kompostierung bei 60°C und 60 % relativer Feuchtigkeit überprüft. Die Probekörperabmessungen, ~~Eingraben~~ und Entnahmen entsprechen der Erdeingrabung. Der auf Grünabfällen basierende Kompost stammt aus der Nachrottephase und wurde der Kompostieranlage Watenbüttel (Braunschweig) entnommen. Die Ergebnisse sind Abb. 4 zu entnehmen.

In den Diagrammen ist jeweils der Masseverlust aufgetragen gegen die Zeit (in Wochen). Bei der Erdeingrabung sind die Copolyester PTA(39/61) und PTS(41/59), mit niedrigeren Terephthalsäureanteilen, bereits nach 7 - 8 Wochen nicht mehr zu isolieren. Der PTS(43/57) weist nach dieser Zeit einen Gewichtsverlust von 14 % auf. Kein Gewichtsverlust in der Erdeingrabung bei Raumtemperatur zeigte PTS(56/44). Beispiel 10 verdeutlicht, daß bei Raumtemperatur in dem beobachteten Zeitraum für die untersuchten Polyester kein hydrolytischer Einfluß vorliegt. Es kann somit von einem mikrobiellen Abbau gesprochen werden.

Bei der 60°C-Kompostierung weisen alle in den Beispielen 1-4 hergestellten Polyester einen Abbau auf. Hier sind die PTA-Copolyester mit Adipinsäure als aliphatische Dicarbonsäure-Komponente bereits nach 6-7 Wochen nicht mehr zu isolieren. Die Copolyester mit Sebacinsäure als aliphatische Dicarbonsäure-Komponente weisen signifikante Gewichtsverluste auf (PTS(41/59) ca. 40 %, PTS(56/44) ca. 20 % nach 10 Wochen). Beispiel 10 verdeutlicht, daß der hydrolytische Einfluß bei 60 °C eine dem mikrobiellen Abbau unterstützende Funktion erfüllt. Mit Adipinsäure als aliphatische Dicarbonsäure-Komponente ist dieser Einfluß stärker ausgeprägt als mit Sebacinsäure als aliphatischer Dicarbonsäure-Komponente. Durch geeignete Wahl der Monomerkomponenten und der Stöchiometrie der statistischen Copolyester lassen sich so bezüglich Abbaugeschwindigkeit und Materialeigenschaften maßgeschneiderte Polyester darstellen.

### Beispiel 12

#### Synthese und Abbau von Modell-Oligomeren des Poly(trimethylen terephthalat) (PTMT)

0,131 mol 1,3-Propandiol, 0,131 mol DMT und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden mit jeweils 20, 50 und 100 mol% Überschuß an 1,3-Propandiol in der Schmelze bei 210°C, unter Stickstoffatmosphäre und Normaldruck, kondensiert. Die Oligomere werden gemahlen, nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen und 24 h im Vakuum getrocknet. Es ergeben sich die in Tabelle 3 aufgelisteten aromatischen Oligomere.

Der Abbau der Oligomere wird in einem modifizierten Sturmtest untersucht. Einige Kohlenstoffquelle sind die PTMT-Oligomere. Als Abbaukultur dient 1 Vol% eines Komposteluates und als Nährstoffquelle ein Mineralsalzmedium nach DIN 53739C. Der Versuch wird bei 25 °C, einer Luftzufuhr von ca. 2 l/h und in 100 ml Flüssigkeitsvolumen durchgeführt.

Während die Oligomerfraktionen mit  $n < 3$  einem weitgehenden mikrobiellen Abbau unterliegen, zeigen Fraktionen mit  $n \geq 3$  keinerlei Abbau durch die Mikroorganismen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt.

### Beispiel 13

#### Synthese und Abbau von Modell-Oligomeren des Poly(ethylen terephthalat) (PET)

0,161 mol 1,2-Ethandiol, 0,161 mol DMT und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden mit 100 mol% Überschuß an 1,2-Ethandiol in der Schmelze bei 210°C, unter Stickstoffatmosphäre und Normaldruck, kondensiert. Das Oligomere wird gemahlen, nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen und 24 h im Vakuum getrocknet.

Der biologische Abbau wurde wie unter Beispiel 12 untersucht und ergibt analoge Ergebnisse.

**Beispiel 14**

Synthese und Abbau von Modell-Oligomeren des Poly(tetraethylen terephthalat) (PBT)

0,111 mol 1,4-Butandiol, 0,111 mol DMT und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden mit 100 mol% Überschuß an 1,4-Butandiolin der Schmelze bei 210°C, unter Stickstoffatmosphäre und Normaldruck, kondensiert. Das Oligomer wird gemahlen, nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen und 24 h im Vakuum getrocknet.

Der biologische Abbau erfolgt wie unter Beispiel 12 beschrieben und ergibt analoge Ergebnisse.

17. August 1994/St

Unser Zeichen: 7261

Neue deutsche Patentanmeldung

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH (GBF)

### Patentansprüche

1. Biologisch abbaubarer Polyester, der in natürlicher Umgebung unter Einwirkung von Mikroorganismen abgebaut wird, beispielsweise gemäß DIN 53739D, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Polyester
  - (a) aus einem aliphatischen Polyol als auch gleichzeitig einem aromatischen Polyol und einer aliphatischen Polycarbonsäure oder
  - (b) aus einem aliphatischen Polyol, ggf. neben einem aromatischen Polyol, und einer aromatischen Polycarbonsäure als auch gleichzeitig einer aliphatischen Polycarbonsäure oder
  - (c) aus einer aromatischen Hydroxymonocarbonsäure und einer aliphatischen Hydroxymonocarbonsäure als Monomerkomponenten kondensiert worden ist, wobei die auf die Monomerkomponenten zurückgehenden Einheiten statistisch oder alternierend angeordnet sind.
2. Polyester nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Polyester ein Molekulargewicht von 1000 bis 70000 g/mol aufweist.
3. Polyester nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Polyester einen Schmelzpunkt von 40 bis 150 °C und insbesondere 90 bis 150 °C aufweist.

4. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Polyester gemäß (b) aus

- einem aliphatischen C<sub>2-6</sub>-Diol, vorzugsweise 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol oder 1,6-Hexandiol,
- einer aromatischen Dicarbonsäure, vorzugsweise Terephthalsäure, und
- einer aliphatischen C<sub>2-10</sub>-Dicarbonsäure, vorzugsweise Adipinsäure oder Sebacinsäure,

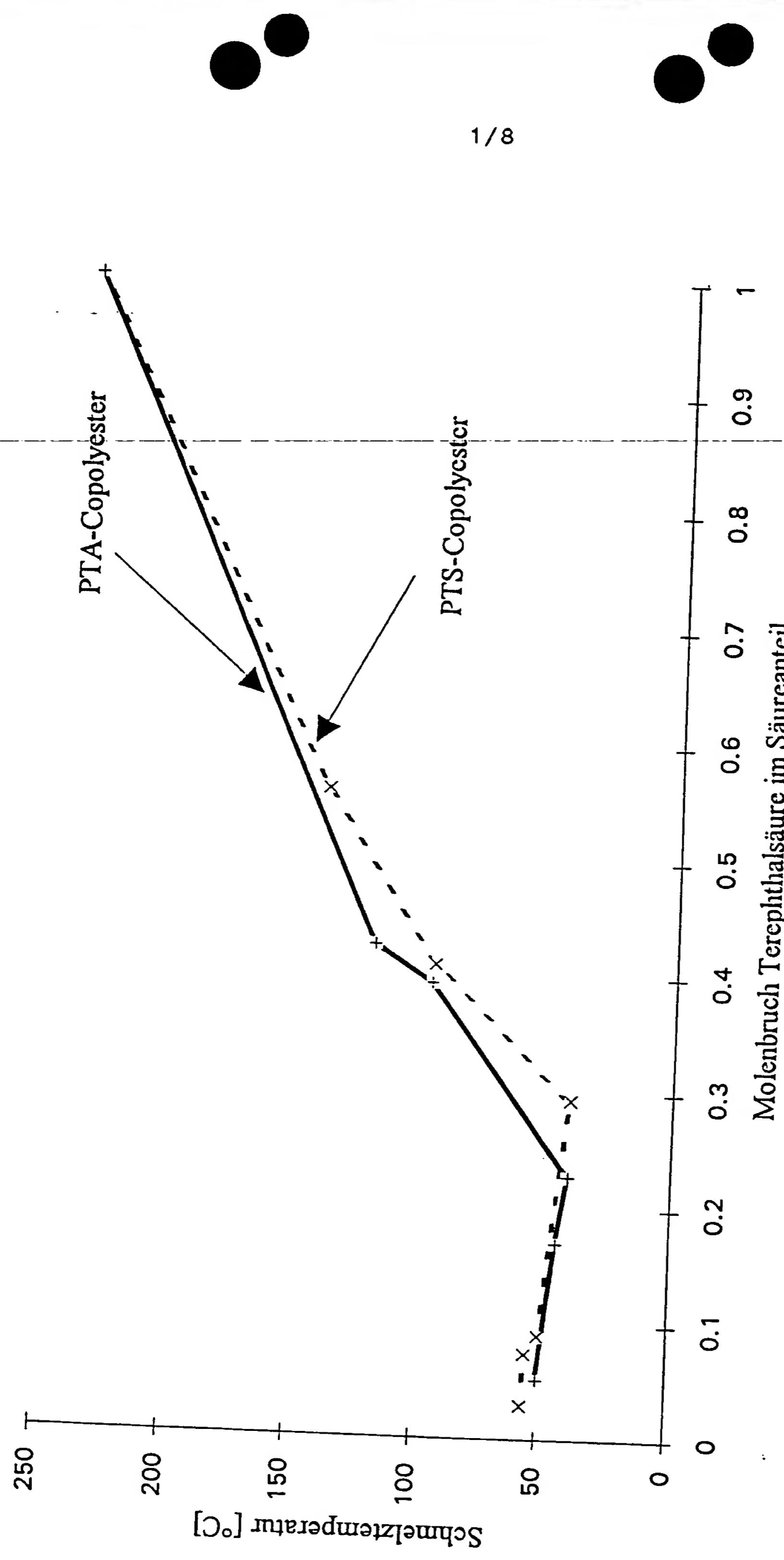
kondensiert worden ist.

5. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Polyester gemäß Anspruch 1 (b) einen Anteil, der auf eine aromatische Dicarbonsäure als Monomerkomponente zurückgeht, von 3 bis 65 und insbesondere 35 bis 50 mol-% aufweist (bezogen auf Gesamtsäuregehalt).

6. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **gekennzeichnet** durch konstitutionelle Repetiereinheiten bzw. wiederkehrende Einheiten, die

- (i) einerseits aus Polyol und aromatischer Polycarbonsäure und
- (ii) andererseits aus Polyol und aliphatischer Polycarbonsäure kondensiert worden sind, wobei mehr als 90 % der Einheiten gemäß (i) mit keiner oder mit höchstens einer weiteren Einheit gemäß (ii) unmittelbar verknüpft sind.

Abb. 1: Schmelzpunkte der statistischen Copolyester auf Basis von 1,3-Propandiol in Abhängigkeit vom Molenbruch an Terephthalsäure im Säureanteil



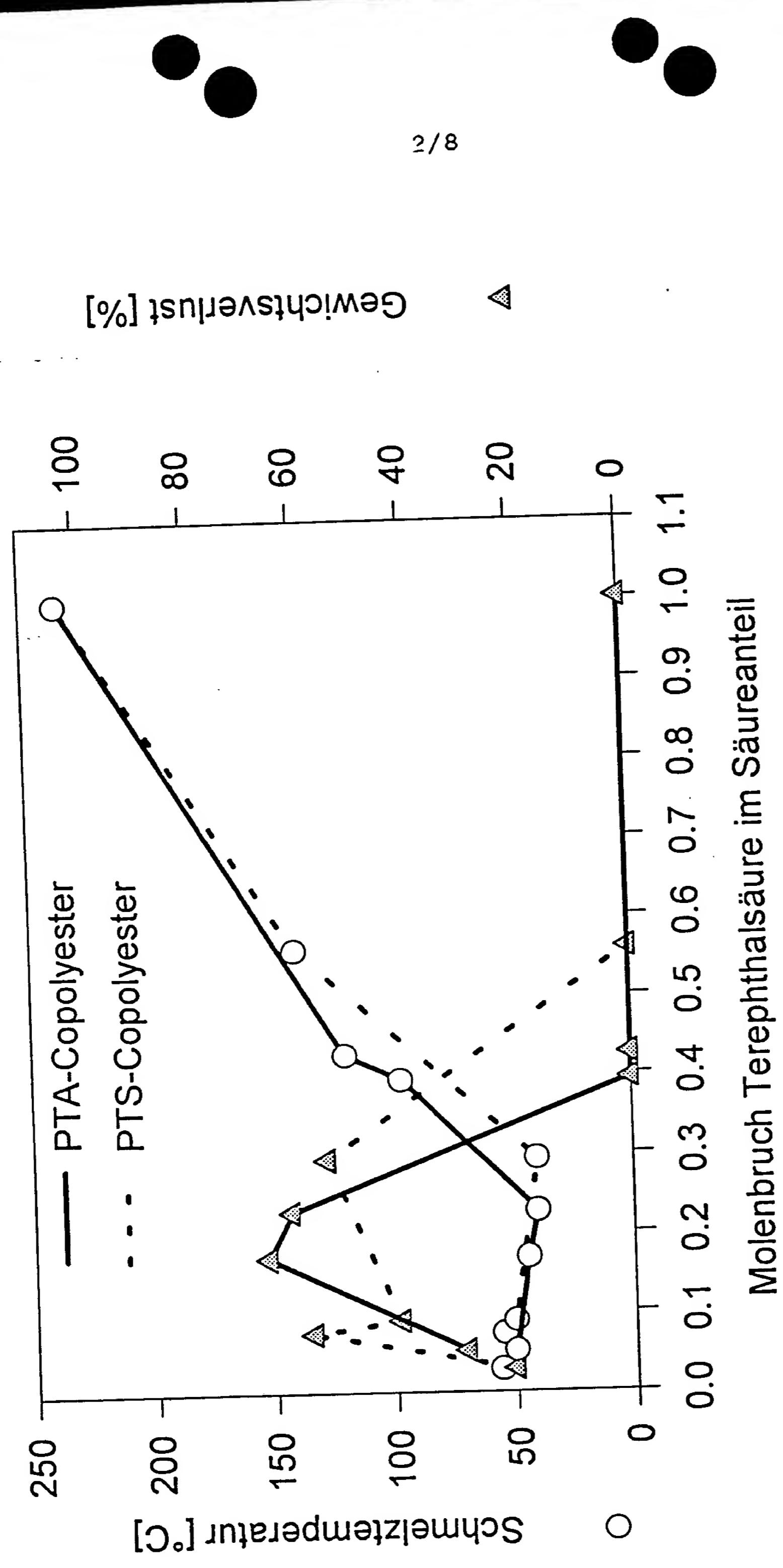


Abb. 2: Abbau im aquatischen System in Abhängigkeit vom Terephthalsäureanteil

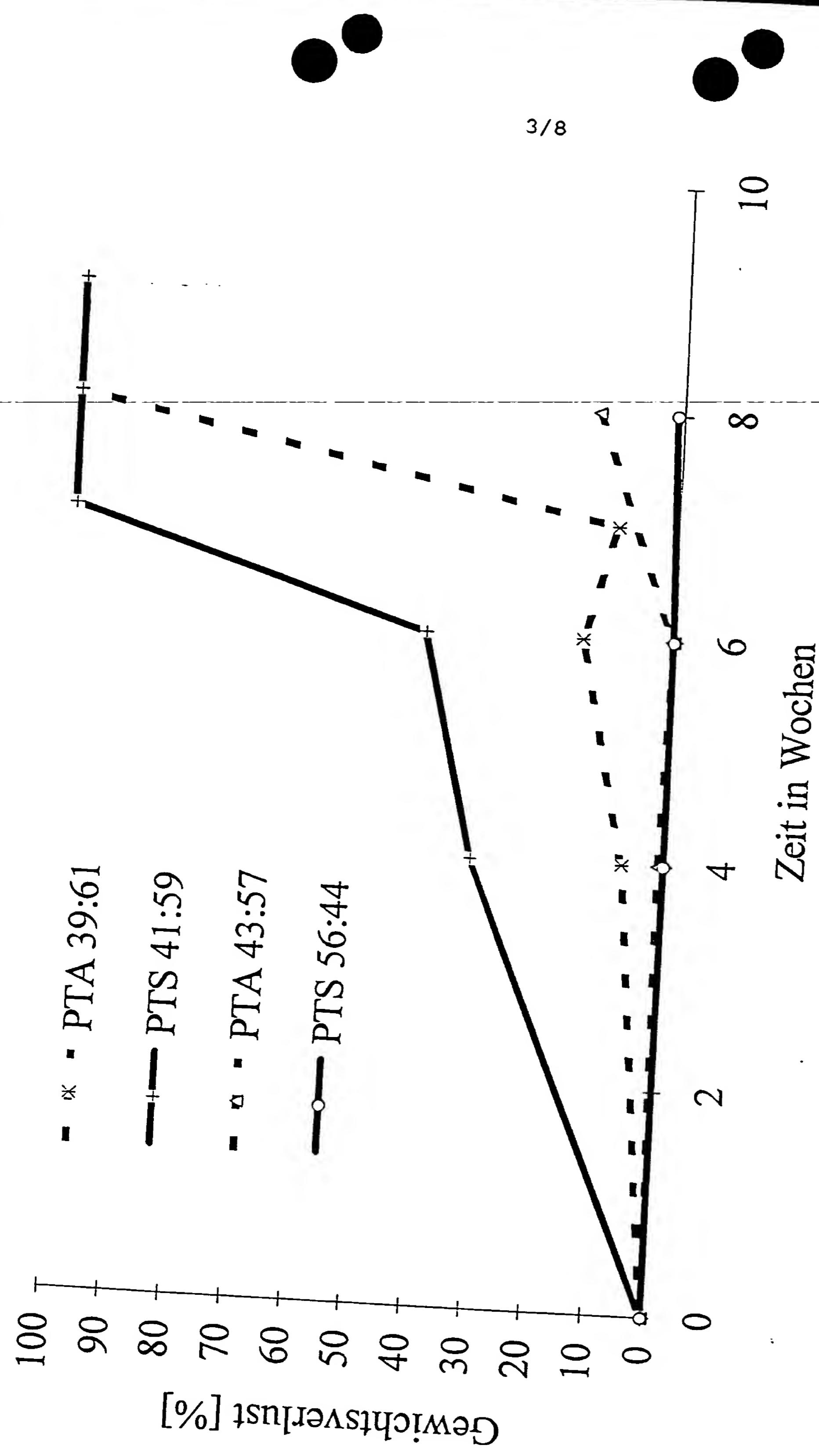


Abb. 3: Biologischer Abbau (als Gewichtsverlust) bei Erdeingravurung in Abhängigkeit von der Inkubationszeit

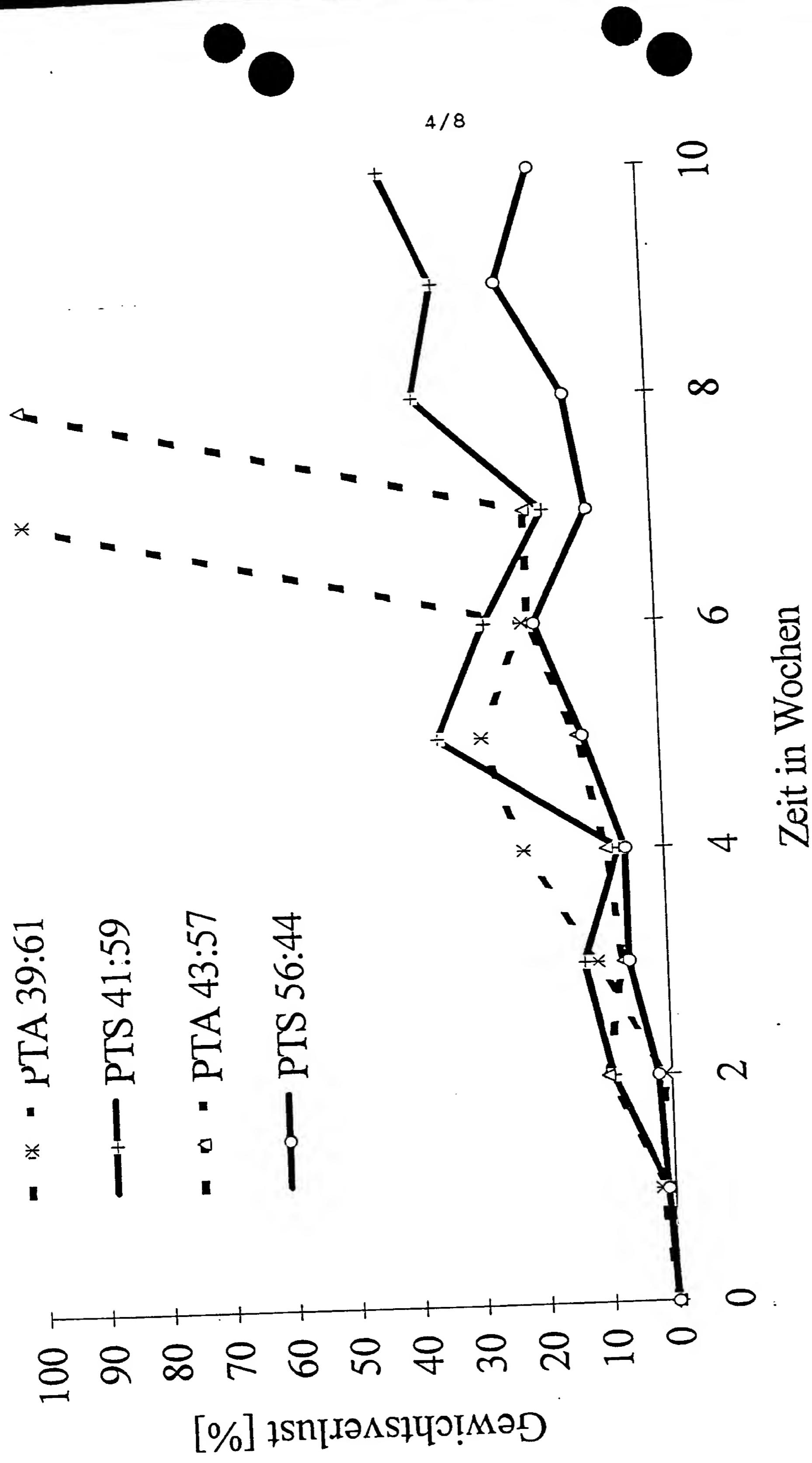


Abb. 4: Gewichtsverlust bei 60°C Kompostierung

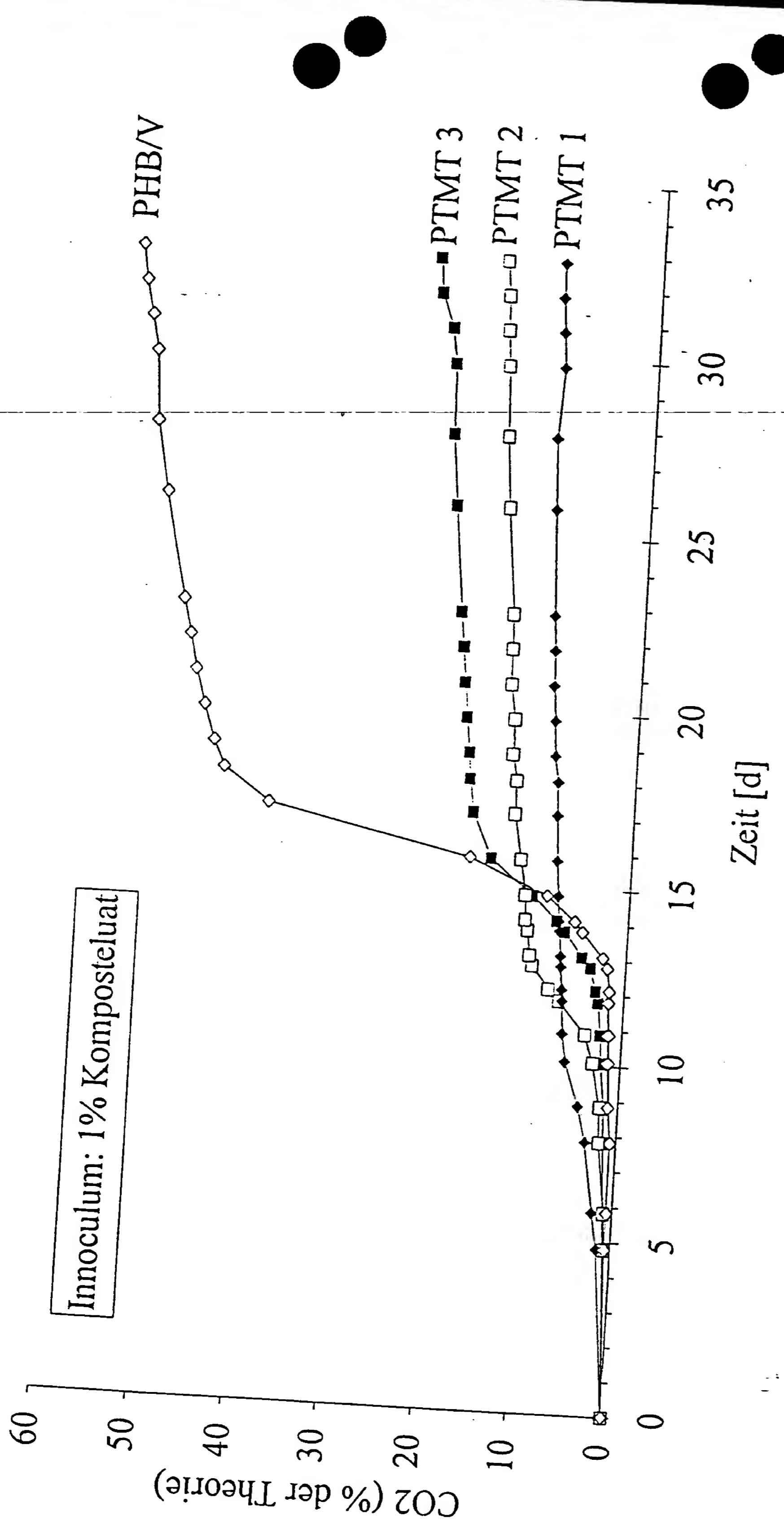


Abb. 5: CO<sub>2</sub>-Entwicklung beim Abbau der PTMT-Oligomere im modifizierten Sturm-Test:

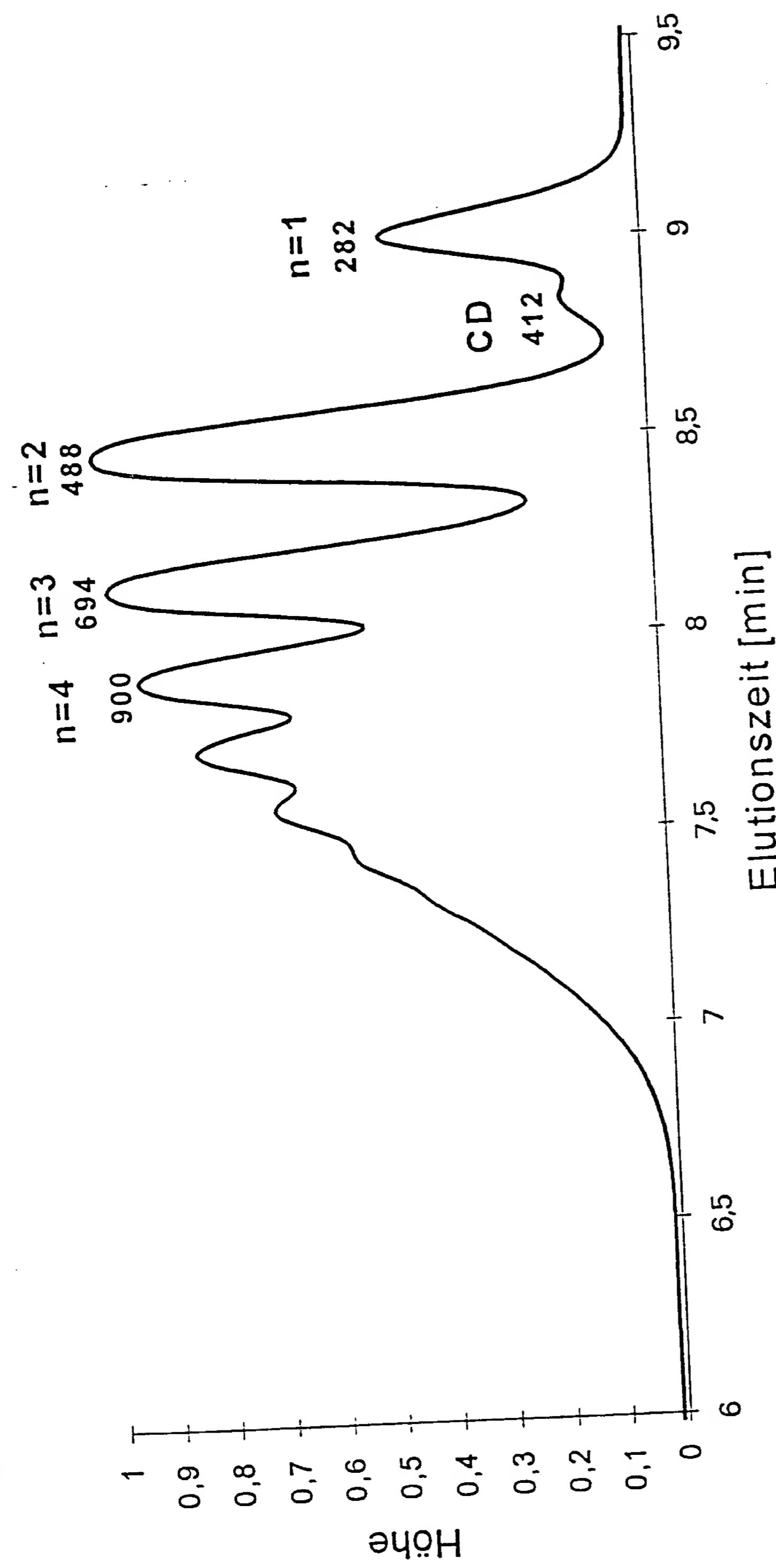


Abb. 6: PTMT 3 - GPC-Chromatogramm mit Zuordnung der Polykondensationsprodukte

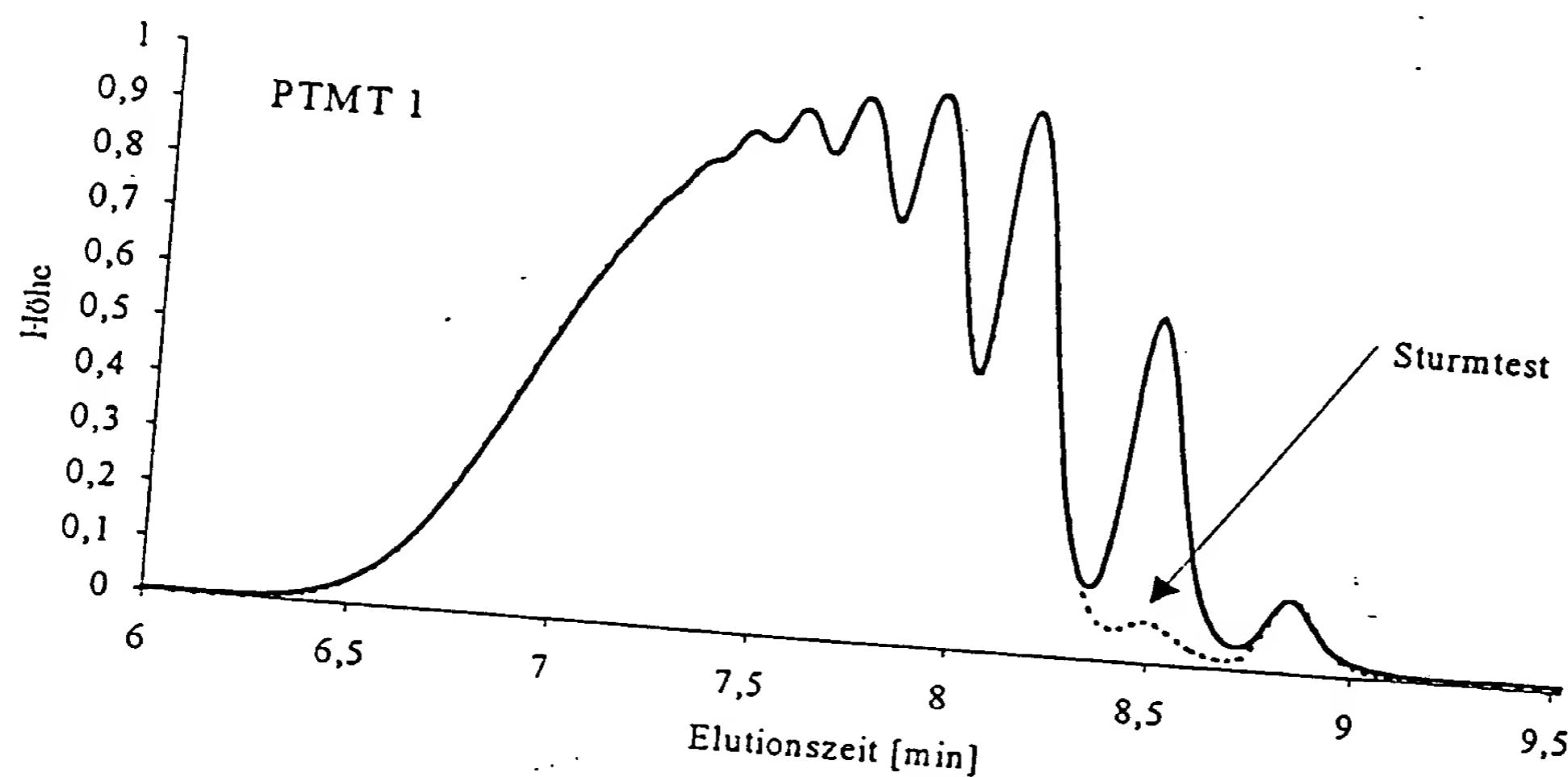
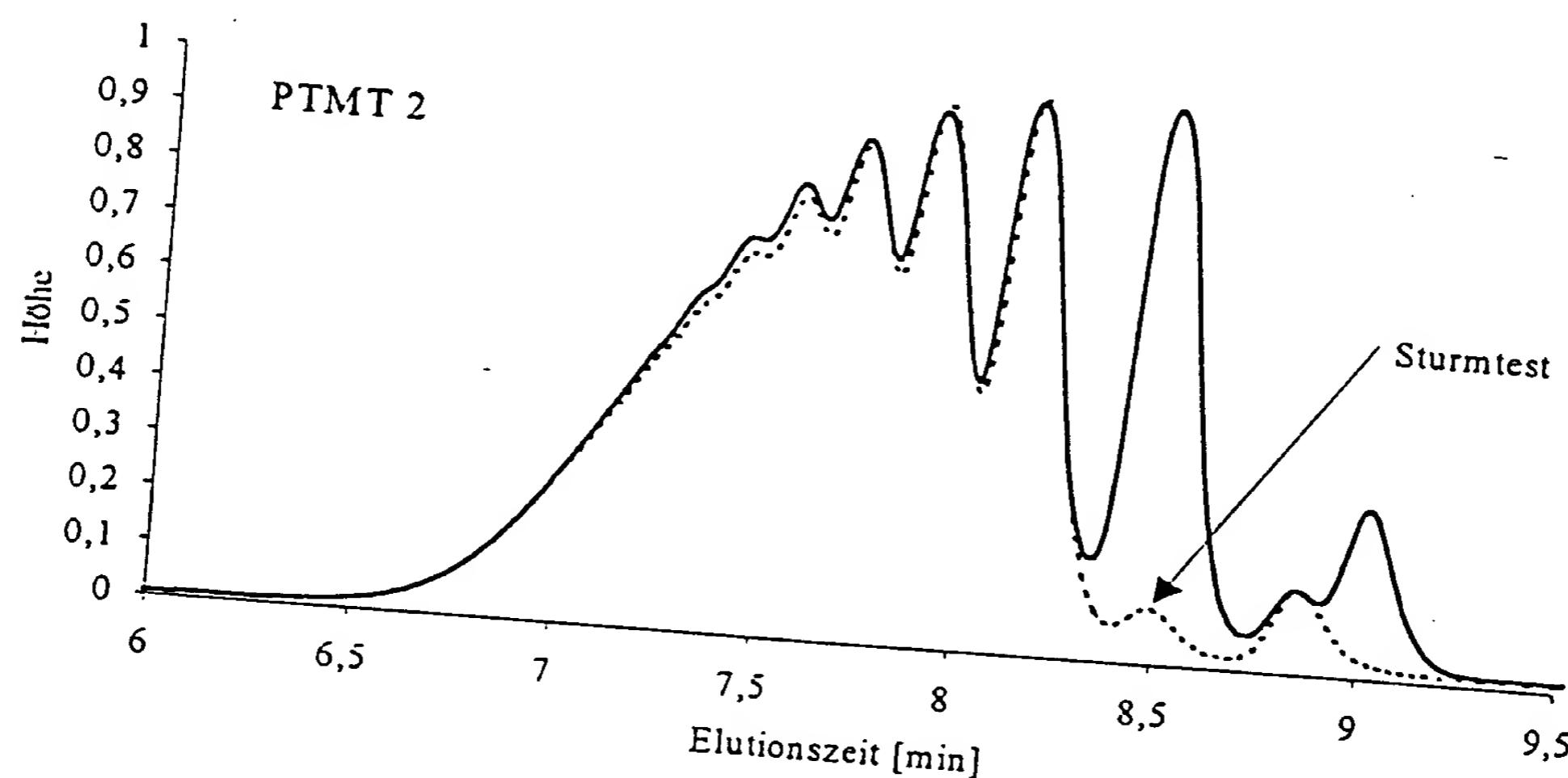
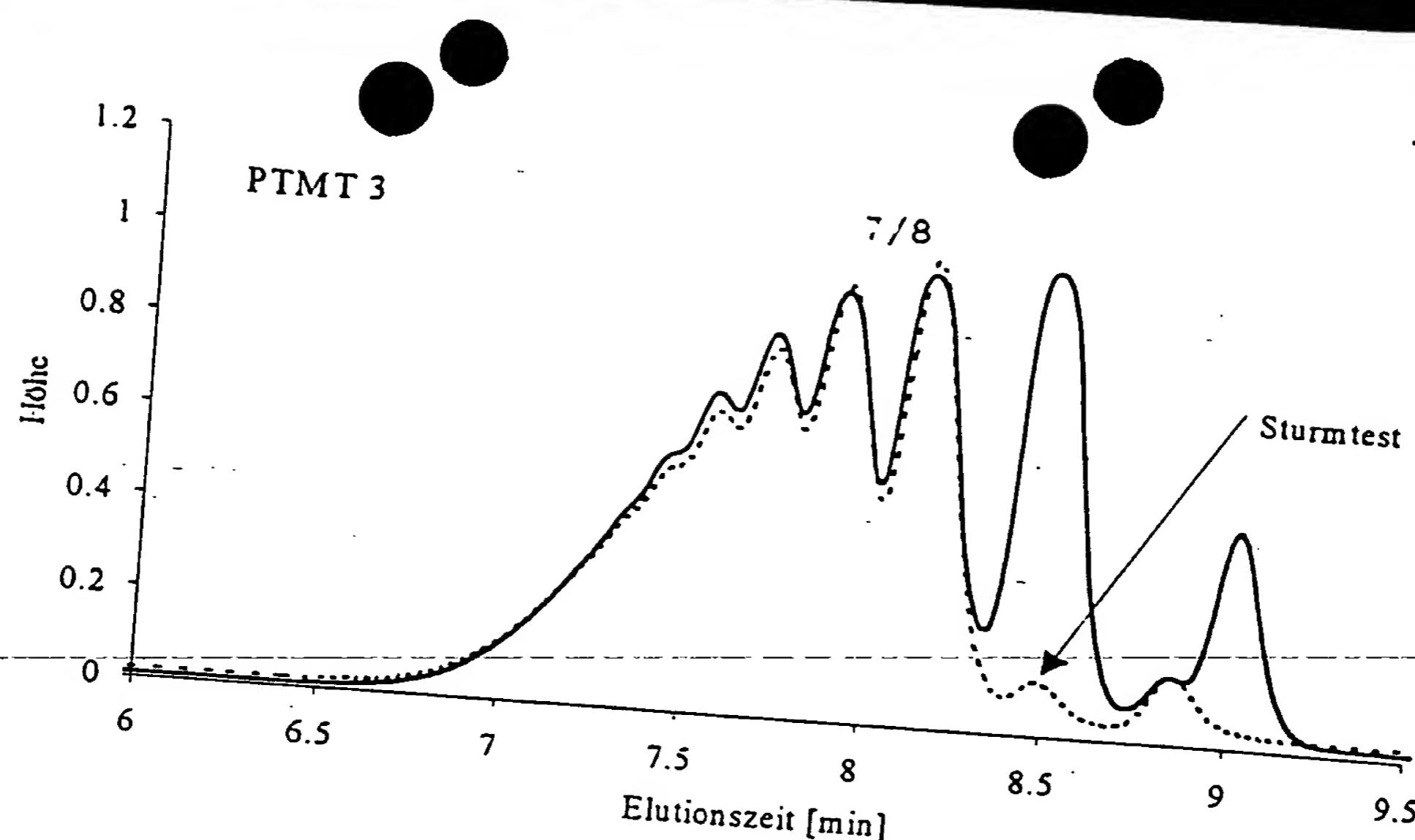


Abb.7: GPC-Chromatogramme vor und nach den Abbau der aromatischen Oligomer PTMT 1-3

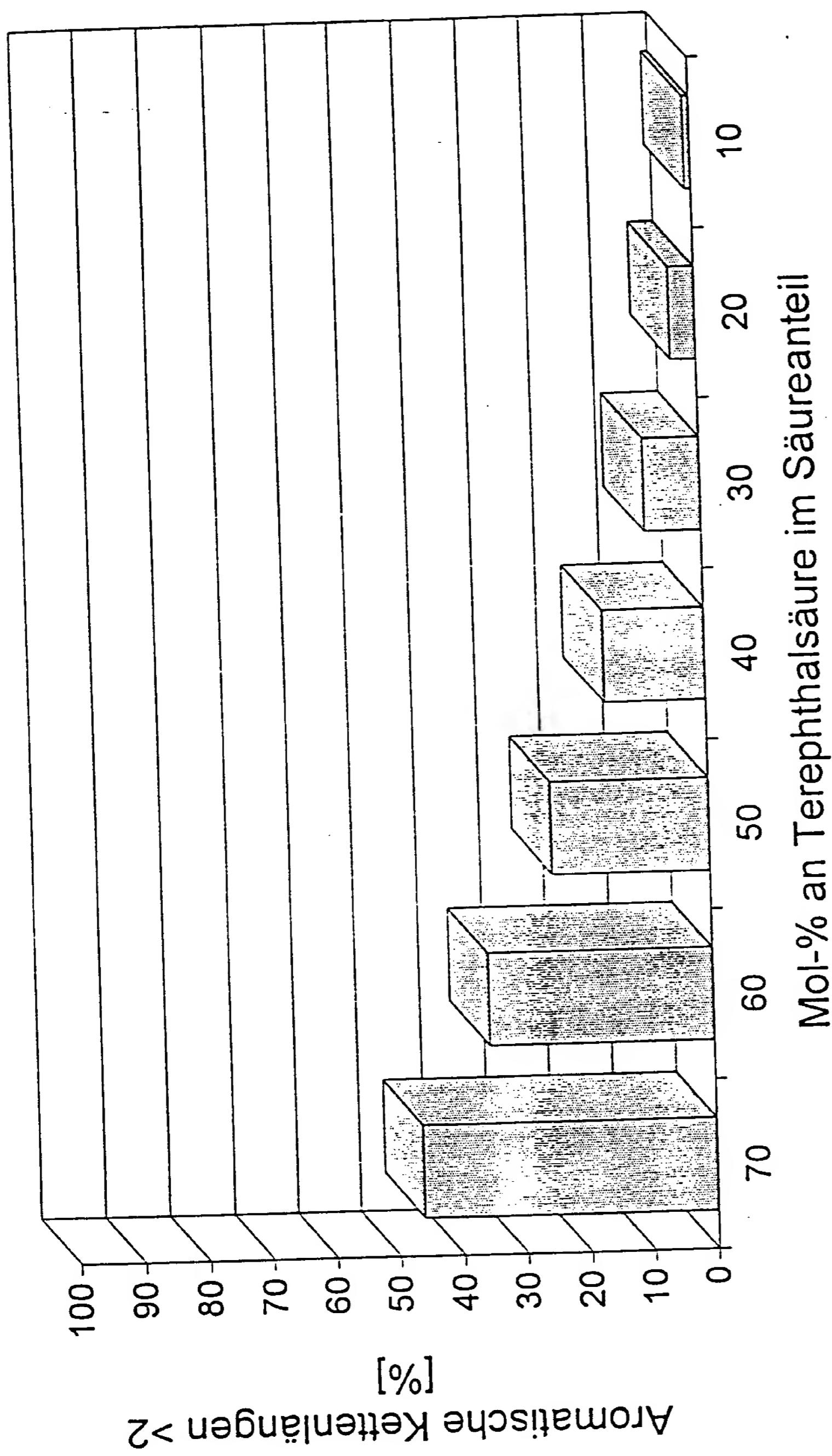


Abb. 8: Anteil aromatischer Sequenzen mit  $n > 2$  in Abhängigkeit vom T-Anteil

Unser Zeichen: 7261  
Neue deutsche Patentanmeldung  
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH (GBF)

### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen biologisch abbaubaren Polyester, der in natürlicher Umgebung und unter Einwirkung von Mikroorganismen abgebaut wird, beispielsweise gemäß DIN 53739D, und der dadurch gekennzeichnet ist, daß der Polyester

- (a) aus einem aliphatischen Polyol als auch gleichzeitig einem aromatischen Polyol und einer aliphatischen Polycarbonsäure oder
  - (b) aus einem aliphatischen Polyol, gegebenenfalls neben einem aromatischen Polyol, und einer aromatischen Polycarbonsäure als auch gleichzeitig einer aliphatischen Polycarbonsäure oder
  - (c) aus einer aromatischen Hydroxymonocarbonsäure und einer aliphatischen Hydroxymonocarbonsäure
- als Monomerkomponenten kondensiert worden ist, wobei die auf die Monomerkomponenten zurückgehenden Einheiten statistisch oder alternierend angeordnet sind.